

DERWENT-ACC-NO: 1988-365179

DERWENT-WEEK: 198851

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for sealing semiconductor -
contains tetra:functionalepoxy resin, phenol resin
curing agent, curing accelerator, inorganic filler and
organo:polysiloxane

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0110654 (May 8, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 63275625 A	November 14, 1988	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63275625A	N/A	1987JP0110654	May 8, 1987

INT-CL (IPC): C08G059/32, C08L063/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63275625A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises a) Tetrafunctionalepoxy resin b) Phenol resin curing agent
c) Curing accelerator d) Inorganic filler e) Organopolysiloxane having at least
one epoxy, amino, carboxyl, hydroxyl, cyano and polyoxyalkylene gps.

Component (a) has formula (I), where R1, R2 are H, alkyl, alkenyl or halogen.
(I) is e.g. 1,1,2,2-tetrakis-(glycidyloxycresyl) ethane. (b) is phenol,
o-cresol, octyl phenyl, etc. (c) is 2-ethyl-4-methylimidazole,
2,4,6-tris-(dimethylamino methyl)phenol, etc. Amt. is 0.1-1.0 wt.% of molding
material. (d) is fused silica, MgO, alumina, etc.. Amt. is 60-85 wt.% of
total compsn. Amt. of (e) is 3-50 wt. pts. (pref. 5-40) per 100 of total of
total epoxy and phenol resin curing agent.

USE/ADVANTAGE - Good heat resistance and low stress property.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR CONTAIN TETRA
FUNCTION EPOXY RESIN PHENOL RESIN CURE AGENT CURE ACCELERATE
INORGANIC FILL ORGANOPOLYSILOXANE

DERWENT-CLASS: A21 A85 G02 L03

CPI-CODES: A05-A01B; A05-C01A; A08-D; A08-D01; A08-R01; A12-E04; A12-E07C;
G02-A05B; L02-J02B; L04-C21;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1510U; 1544U ; 1694U ; 5205U ; 5376U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0005 0013 0034 0035 0202 0205 0207 0218 0057 0069 0226 0231 1277
1279 1282 1304 1306 1357 1359 1361 1383 15871601 2001 2014 2020 2211 2218 2299
2302 2545 2600 2612 2738 3279

Multipunch Codes: 014 02& 028 035 038 04 040 05- 06- 062 140 147 15- 18& 199
20- 213 214 215 216 217 219 223 226 229 231 24 273 299 308 31- 310 311 331 334
335 336 341 38- 473 476 52- 541 551 58& 623 627 720 721

AN 1989:424543 CAPLUS
 DN 111:24543
 ED Entered STN: 21 Jul 1989
 TI Epoxy resin compositions for potting semiconductors
 IN Funakoshi, Tsutomu; Nakamura, Takahito; Miwa, Yoshiyuki; Endo, Shigeru
 PA Ube Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-32
 ICS C08G059-18; C08G059-32; C08G059-62; C08L063-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 76

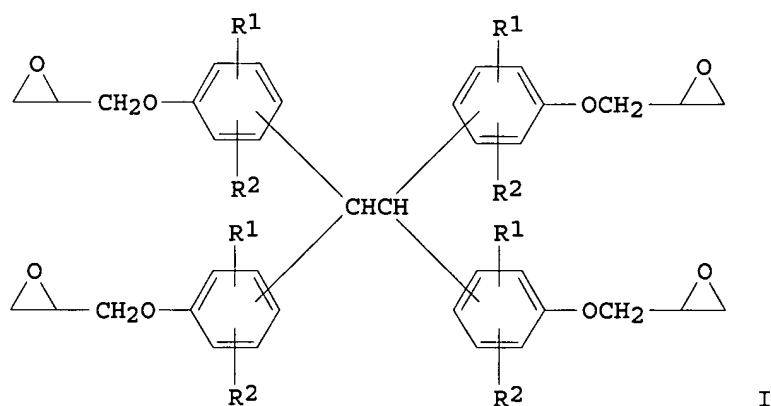
FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63275625	A2	19881114	JP 1987-110654	19870508 <--
PRAI	JP 1987-110654		19870508		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63275625	ICM	C08G059-32
	ICS	C08G059-18; C08G059-32; C08G059-62; C08L063-00
	IPCI	C08G0059-32 [ICM,4]; C08G0059-18 [ICS,4]; C08G0059-32 [ICS,4]; C08G0059-62 [ICS,4]; C08G0059-00 [ICS,4,C*]; C08L0063-00 [ICS,4]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-18 [I,A]; C08G0059-32 [I,A]; C08G0059-62 [I,A]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]

OS MARPAT 111:24543
 GI



AB The title compns. comprise tetrafunctional epoxy resins I (R1, R2 = H, alkyl, alkoxy, halogen), phenolic resin curing agents, curing accelerators, inorg. fillers, and organopolysiloxanes containing ≥1 groups selected from epoxy, NH2, CO2H, OH, cyano, and polyoxaalkylene. Thus, phenol novolak resin 75, SF 8421 25, and PPh3 0.05 part were heated at 140° for 3 h to give a modified resin, 85 parts of which was mixed with 1,1,2,2-tetrakis(glycidyloxyphenyl)ethane (II) 100, brominated phenol novolak epoxy resin 20, PPh3 1.6, fused silica 550, carnauba wax 3.9, γ-glycidioxypropyltrimethoxysilane 3.9, Sb2O3 7.8, and carbon black 2.3 parts, kneaded, then pulverized to give an epoxy resin molding material, which was molded at 175° for 3 min, then cured at 175° for 6 h to give test pieces, which showed flexural modulus 1210 kg/mm², linear expansion coefficient 1.9 + 10⁻⁵/°C, glass

transition temperature 195°, vs. 1560, 1.9×10^{-5} , and 164, resp.,
for a similar composition using a phenolic resin curing agent instead of the
modified resin and o-cresol novolak epoxy resin instead of II.

ST epoxy resin compn potting semiconductor; polysiloxane epoxy resin potting
compn

IT Heat-resistant materials

(epoxy resin potting compns., for semiconductors, containing
tetrafunctional epoxy resins and siloxane-modified phenolic resins)

IT Potting compositions

(epoxy resins, crosslinked with siloxane-modified phenolic resins, for
semiconductors, heat-resistant)

IT Phenolic resins, compounds

RL: USES (Uses)

(epoxy, novolak, brominated, polymers, with tetrafunctional epoxy
resins and siloxane-modified phenolic resins, potting compns., for
semiconductors, heat-resistant)

IT Epoxy resins, compounds

RL: USES (Uses)

(phenolic, novolak, brominated, polymers, with tetrafunctional epoxy
resins and siloxane-modified phenolic resins, potting compns., for
semiconductors, heat-resistant)

IT Siloxanes and Silicones, compounds

RL: USES (Uses)

(reaction products, with phenol novolak resins, for potting compds.)

IT 9003-35-4D, Formaldehyde-phenol copolymer, reaction products with
siloxanes, polymers with epoxy resins 27043-37-4D, polymers with
siloxane-modified phenol novolak resins and brominated phenol novolak
epoxy resins 121309-01-1D, polymers with siloxane-modified phenol
novolak resins and brominated phenol novolak epoxy resins

RL: USES (Uses)

(potting compns., for semiconductors, heat-resistant)

RN 308072-33-5 REGISTRY *

* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN* at an online arrow prompt (=>).

ED Entered STN: 12 Dec 2000

CN Siloxanes and Silicones, di-Me, Me oxiranylalkyl, hydroxyethyl Me, ethoxylated (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN Polysiloxanes, di-Me, glycidylalkyl Me, hydroxyethyl Me, ethoxylated

CN Siloxanes and Silicones, di-Me, glycidylalkyl Me, hydroxyethyl Me, ethoxylated

OTHER NAMES:

CN Di-Me, glycidylalkyl Me, hydroxyethyl Me, ethoxylated siloxanes

CN Glycidyl group-terminated polyoxyethylene-siloxanes

CN Polyoxyethylene-siloxanes, glycidyl group-terminated

CN SF 8421

CN Silicones, di-Me, glycidylalkyl Me, hydroxyethyl Me, ethoxylated

MF Unspecified

CI MAN, CTS

SR CA

PAT-NO: JP363275625A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63275625 A
TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR SEALING
PUBN-DATE: November 14, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
FUNAKOSHI, TSUTOMU
NAKAMURA, TAKAHITO
MIWA, YOSHIYUKI
ENDO, SHIGERU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP62110654

APPL-DATE: May 8, 1987

INT-CL (IPC): C08G059/32, C08G059/18 , C08G059/32 , C08G059/62 , C08L063/00

US-CL-CURRENT: 523/457

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition having excellent heat resistance and low stress, by mixing a tetrafunctional epoxy resin with a phenol resin curing agent, a cure accelerator, an inorganic filler and a specified organopolysiloxane.

CONSTITUTION: A resin composition comprising a tetrafunctional epoxy resin (a), a phenolic resin curing agent (b), a cure accelerator (c), an inorganic filler (d) and an organopolysiloxane (e) having at least one kind of groups selected from among epoxy, amino, carboxyl, hydroxyl, cyano and polyoxalkylene groups in the molecule. Examples of said tetrafunctional epoxy resins include compounds of the formula (wherein $R<SB>1</SB>$ and $R<SB>2</SB>$ are each, alkyl, alkoxy or a halogen atom). In combining said epoxy resin with said curing agent, it is desirable that they are used in such a ratio at $0.5 \sim 2.0$ phenolic hydroxyl groups are present per epoxy group contained in said epoxy resin.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-275625

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月14日

C 08 G 59/32
59/18
59/32
59/62
C 08 L 63/00NHQ
NKB
102
NJSA-6609-4J
6609-4J
6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-110654

⑯ 出 願 昭62(1987)5月8日

⑰ 発 明 者 船 越 勉 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社研究開発本部枚方研究所内

⑱ 発 明 者 中 村 隆 人 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社研究開発本部枚方研究所内

⑲ 発 明 者 三 輪 孔 之 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社研究開発本部枚方研究所内

⑳ 発 明 者 遠 藤 茂 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社研究開発本部枚方研究所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

半導体封止用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) a) 四官能エポキシ樹脂

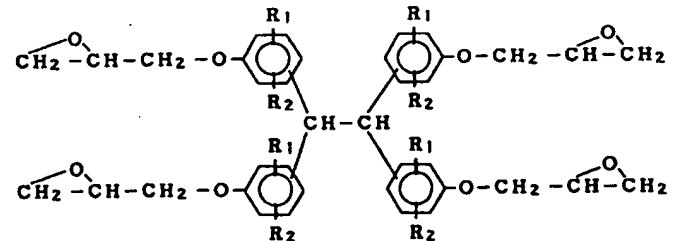
b) フェノール樹脂硬化剤

c) 硬化促進剤

d) 無機質充填剤

e) 分子内にエポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基、およびポリオキシアルキレン基のうち1種または2種以上の基を有するオルガノポリシロキサンからなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(2) 前記成分a)の四官能エポキシ樹脂が次の式で示される特許請求の範囲第1項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。



式中、R₁とR₂は水素、アルキル基、アルコキシル基またはハロゲンからなる群より選ばれた同一もしくは異なる基である。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、(a)四官能エポキシ樹脂、(b)フェノール樹脂硬化剤、(c)硬化促進剤、(d)無機質充填剤、および(e)低応力化剤としてオルガノポリシロキサンを用いることにより、優れた耐熱性と低応力性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

[従来技術及びその問題点]

従来から、ダイオード、トランジスタ、IC、LSI等の電子部品をエポキシ樹脂を用いて封止

する方法が用いられてきた。この樹脂封止は、ガラス、金属、セラミックを用いたハーメチックシール方法に比較して経済的に有利なため広く実用化されている。しかしこの樹脂封止は、トランスファー成形により素子を直接封止してしまうため、素子と樹脂との線膨張率の差や、熱応力によって、素子の歪や破損を生じたり、ボンディング線が切断されるなどの問題があり、素子への応力を小さくすることが望まれている。特に近年、半導体素子の大型化、高集積化に伴ってその要求はますます強くなっている。応力を小さくするために硬化物の弾性率や線膨張率を低くするように材料の工夫がなされている。

すなわち、低応力化の一方法として可撓性付与剤を配合する方法が知られている。しかし、従来知られているポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルや長い側鎖を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂などの可撓性付与剤を配合した場合には、低弾性率化効果は認められるものの、ガラス転移点(Tg)が急激に低下し、高温時の

言えない。

【発明の目的】

本発明の目的は、高いガラス転移温度を有し、かつ優れた低応力性を示すエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、

- 四官能エポキシ樹脂
- フェノール樹脂硬化剤
- 硬化促進剤
- 無機質充填剤
- 分子内にエポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基、およびポリオキシアルキレン基のうち1種または2種以上の基を有するオルガノポリシロキサンからなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物を見出すに至った。

本発明において、

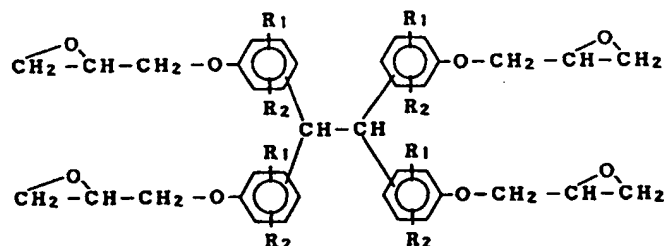
- 四官能エポキシ樹脂としては、次の式で示される化合物等が挙げられる。

電気特性が低下するという問題点を有している。

また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を不飽和二重結合を有するゴムで変性した場合も弾性率は低下するが、ガラス転移点もかなり低下する(特開昭58-174416号、特開昭60-8315号)。

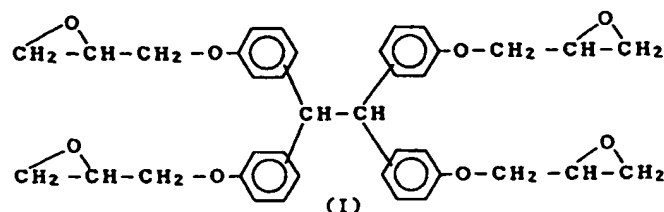
材料の熱膨張係数を下げる方法としては熱膨張係数の小さい無機充填材の添加が知られているが、無機充填材の添加量を多くすると膨張係数の低下と同時に弾性率が増加するので応力の十分なる低減は計られていない。

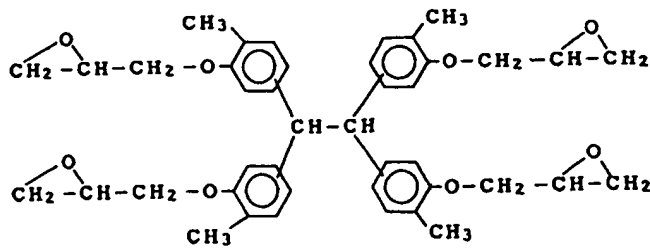
また近年、半導体等の電子部品は高温の雰囲気下で使用されることが多くなり、将来にわたってこの傾向はさらに広がっていくと考えられる。この際、電気、電子部品の信頼性を維持するためには、それらを保護または実装している封止樹脂の耐熱性を向上させなければならない。従来耐熱性を目的とした樹脂組成物が報告されているが(特開昭59-105017号、特開昭59-210933号)、これらもまだ十分なものは



式中、R1とR2は水素、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子からなる群より選ばれた同一もしくは異なる基である。

例えば、式(I)で表わされる1,1,2,2-テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン、式(II)で表わされる1,1,2,2-テトラキス(グリシジルオキシクレジル)エタンなどが挙げられる。





(II)

b) フェノール樹脂硬化剤としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、エチルフェノール、キシレノール類、p-tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキル置換フェノール類より選ばれた少なくとも1種類のフェノール化合物とホルムアルデヒドと反応せしめた樹脂等が挙げられる。

c) 硬化促進剤としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール類、2,4,8-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジル

また、オルガノポリシロキサンは、特に制限はないが、エポキシ樹脂および/または、フェノール樹脂硬化剤に適量を加え、溶解混合物とする方法、官能基がエポキシ基の場合は、フェノール樹脂硬化剤に添加し、反応物とする方法、官能基がアミノ基またはカルボキシ基の場合は、エポキシ樹脂に添加し、反応物とする方法等が好ましい。

なお、エポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤の組合せでは、エポキシ樹脂中に含まれるエポキシ基1個当たりフェノール性水酸基が0.5~2.0個となるような比率で用いるのが好ましい。

硬化促進剤の添加量は成形材料中に0.1~1.0重量%が好ましい。

無機フィラーの添加量は全組成物に対して60~85重量%が望ましく、85重量%以上になると組成物の流動性が低く、成形性が悪くなる。また60重量%以下では線膨張率が大きくなるなどの問題が生じる。したがって、無機フィラーの種類により異なるが、60~85重量%の範囲

ジメチルアミン等の第3級アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等の有機ホスフィン類、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,8-ジアザビシクロ(7,2,0)ウンデセン-8、1,8-ジアザビシクロ(7,5,0)テトラデセン-8、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5、1,5-ジアザビシクロ(4,2,0)オクテン-5等のジアザビシクロアルケン類、またはこれらのフェノール塩、ギ酸塩、アジピン酸塩等が挙げられる。これらの群より選ばれた1種または2種以上のものが使用される。

d) 無機質充填剤としては、溶融シリカ、結晶性シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ、炭酸カルシウム等が挙げられる。

e) オルガノポリシロキサンとしては、分子内にエポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、およびポリオキシアルキレン基のうち1種または2種以上の基を有するオルガノポリシロキサンが挙げられる。

で適宜配合される。

オルガノポリシロキサンの添加量は、(全エポキシ樹脂+フェノール樹脂硬化剤)100重量部に対して3~50重量部、好ましくは5~40重量部である。すなわち3重量部以下では弾性率の低下が少なく、50重量部以上ではTg、機械的強度および高温時電気特性の低下が大きい。

また、本発明においては、a)~e)のほか必要に応じて天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸およびその金属塩などの離型剤、シラン系カップリング剤やチタン系カップリング剤などのカップリング剤、カーボンのような着色剤、さらに臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂などの難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどの難燃助剤を添加することもできる。

また、本発明においては、成分a)~e)およびその他の成分を配合し、ヘンシェルミキサーなどで混合して、ロール、ニーダー等により70~110℃で混練することにより、目的とする優れた

た特性の成形材料を得ることができる。

〔発明の効果〕

従来のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用いた樹脂組成物は、耐熱性においては、十分に満足できるものではなかった。しかし本発明の組成物を使用すると、耐熱性に優れ、かつ低応力性にも優れたエポキシ樹脂組成物が得られる。

〔発明の実施例〕

以下に実施例および比較例に使用した材料を、また配合を、第1表に示す。

(1) エポキシ樹脂

(I) 1,1,2,2-テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン(エポキシ当量193、軟化点90℃)

(II) 1,1,2,2-テトラキス(グリシジルオキシクレジル)エタン(エポキシ当量228、軟化点97℃)

(III) オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量197、軟化点73℃)

(IV) 臭素化フェノールノボラック型エポキシ

(9) 着色剤

カーボンブラック

実施例1～5および比較例1～3

第1表に示す材料をフラスコ中で140℃、3時間反応させた後に冷却粉碎して変性物A、B、Cを得た。

第1表(配合は全て重量部で示す)

原料	変性物	A	B	C
フェノール樹脂硬化物		75	66	75
シリコンオイル(I)		25	34	
(II)				25
トリフェニルホスフィン		0.05	0.05	0.05

第2表に示す材料を混合し、加熱ロールにより混練。冷却後、粉碎してエポキシ樹脂成形材料を調整した。これらの成形材料を、175℃×3分の成形条件で試験片を作成し、175℃×8時間後硬化をした後、諸特性を評価した。この結果を第3表に記した。

樹脂(エポキシ当量275、軟化点84℃)

(2) フェノール樹脂硬化剤

フェノールノボラック樹脂(水酸基当量108、軟化点96℃)

(3) 硬化促進剤

トリフェニルホスフィン

(4) 充填剤

熔融シリカ

(5) オルガノポリシロキサン

(I) エポキシポリエーテル変性シリコンオイル(トーレシリコン社製SF8421)

(II) エポキシ変性シリコンオイル(トーレシリコン社製SF8411)

(6) 離型剤

カルナバワックス

(7) カップリング剤

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

(8) 難燃助剤

三酸化アンチモン

第2表(配合量は全て重量部で示す)

実施例及び 比較例 配合量	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
エポキシ樹脂(I)	100	94	100				
(II)				106	106		
(III)						115	101
(IV)	20	20	20	20	20	20	20
変性物 A	85			79	79		84
B		92					
C			85				
フェノール樹脂硬化剤						71	
硬化促進剤	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
充填剤	550	550	550	550	550	550	550
離型剤	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
カップリング剤	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
難燃助剤	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
着色剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

第 3 図

物性	実施例及び 比較例	実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
※ ¹ 曲げ弾性率 (Kg/mm ²)		1210	1090	1100	1230	1120	1580	1380
※ ² 線膨張係数 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		1.9	1.7	1.7	1.7	1.7	1.9	1.7
※ ² ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)		185	198	185	183	181	184	183

※¹ JIS K6911で測定した。※² TMA法で測定した。

特許出願人 宇部興産株式会社